

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

013207402      \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 2000-379276/ 200033  
XRAM Acc No: C00-115201  
XRPX Acc No: N00-284893

**Oriented ion-exchanging film having stable high ion conductivity and its preparation**

Patent Assignee: NISSAN MOTOR CO LTD (NSMO )  
Number of Countries: 001    Number of Patents: 001  
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000119420	A	20000425	JP 98297266	A	19981019	200033 B

Priority Applications (No Type Date): JP 98297266 A 19981019

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000119420	A	14	C08J-005/22	

Abstract (Basic): JP 2000119420 A

NOVELTY - An ion-exchanging film comprises an ion-exchanging compound in which the main chain of the chemical bond of aromatic type units, carboxyl type units, orienting group units and a strong acid group type unit is crosslinked with a crosslinking agent.

DETAILED DESCRIPTION - An ion-exchanging film comprises an ion-exchanging compound of formula (1) in which the main chains of the chemical bond of aromatic type unit (I), a carboxyl type unit (II), orienting group unit (III) and a strong acid group type unit (IV) is crosslinked with a crosslinking agent:

h=1-300;  
i=1-400;  
j=1-50;  
k=1-150;  
m=1-40;  
n=10-1000.

INDEPENDENT CLAIMS are also included for preparation of the ion-exchanged film which comprises monomer (I), monomer (II), monomer (III), monomer (IV) and a crosslinking agent (V) are polymerized in a molar ratio of (0.2-10):(0.1-8):(0.01-1.0):(0.1-10 ): (0.001-1.0).

USE - For solid polymer type fuel battery, electrochemical sensor, an ion-conductive film for flat panel.

ADVANTAGE - The ion-exchanging film has large and stable ion-conductivity than the conventional perfluoro(alkyl)sulphonic acid film has, because of the molecular design of the polymer forming the film.

pp; 14 DwgNo 0/7

**Technology Focus:**

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Preparation: The polymerization is carried out in a concentration of 20 mg/ml to 10 g/ml of monomer (I), 10 mg/ml to 6 g/ml of monomer (II), 0.1 mg/ml to 2 g/ml of monomer (III), 20 mg/ml to 10 g/ml of monomer (IV).

The polymerization is carried out with a hydrophobic polymerization initiator of 0.01-20 wt. % based on the total amount of monomer (I), monomer (II) and crosslinking agent (V) and with a hydrophilic polymerization initiator of 0.01-15 wt. % based on the total amount of monomer (II) and monomer (IV). An ion-exchanging film is prepared by casting ion exchanged resin solution having viscosity of 50-40,000 cps on a base material having a fixed area, and drying the resin solution at temperatures which have difference of within 20 degreesC between the highest temperature and the lowest temperature.

Preferred structure: In (1), Monomer (I) is vinyl monomer, carboxyl type (II) is carboxyl group-containing vinyl monomer, the oriented type (III) is an oriented monomer, the strong acid type (IV) is a sulfonic acid group-containing vinyl monomer and the crosslinking agent (V) is a divinyl crosslinking agent.



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-119420

(P2000-119420A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000.4.25)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	特コード (参考)
C 0 8 J 5/22	1 0 1	C 0 8 J 5/22	4 F 0 7 1
	C E R		4 J 1 0 0
C 0 8 F 8/00		C 0 8 F 8/00	5 H 0 2 6
210/00		210/00	
212/04		212/04	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-297266

(22) 出願日 平成10年10月19日 (1998. 10. 19)

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 有 村 智 朗

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

(74) 代理人 100077610

弁理士 小塩 豊

最終頁に続く

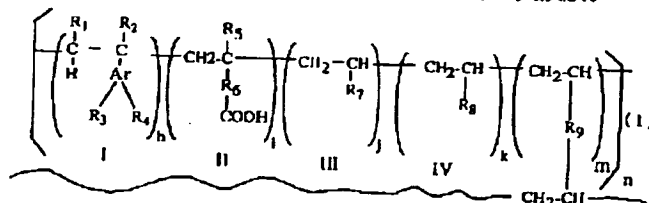
(54) 【発明の名称】 イオン交換膜およびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 従来のパーフルオロ（アルキル）スルホン酸膜中に他のイオン交換樹脂を混合するではなく、膜を形成する高分子体の分子設計を行うことによってイオン交換基相互の距離が小さく且つイオン交換基自身が配向したマクロ構造を有する新たなイオン伝導性高分子を得ることにより、従来のパーフルオロ（アルキル）スルホン酸膜が示すイオン伝導性よりも大きいイオン伝導性を安

定して示す配向型イオン交換膜を提供する。

【解決手段】 構造式 (1) に示す、芳香族系 I と、カルボキシル系 II と、配向基系 III と、強酸基系 IV の化学結合主鎖が架橋剤により架橋され、重合度 h = 1 から 300、重合度 i = 1 から 400、重合度 j = 1 から 50、重合度 k = 1 から 150、重合度 m = 1 から 40、重合度 n = 10 から 1000 であるイオン交換体から成るイオン交換膜。

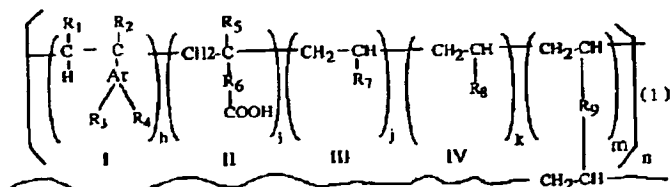


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 構造式(1)に示す、芳香族系Iと、カルボキシル系IIと、配向基系IIIと、強酸基系IVの化学結合主鎖が架橋剤により架橋され、重合度h=1から300、重合度i=1から400、重合度j=1か

ら50、重合度k=1から150、重合度m=1から40、重合度n=10から1000であるイオン交換体から成ることを特徴とするイオン交換膜。

【化1】



【請求項2】 請求項1に記載の4種の低分子系と架橋剤のうち、芳香族系Iがベンゼン環を含むビニルモノマー(I)から成り、カルボキシル系IIがカルボキシル基を含むビニルモノマー(II)から成り、配向基系IIIが配向性モノマー(III)から成り、強酸基系IVがスルホン酸基を有するビニルモノマー(IV)から成る高分子主鎖を剛直なる分子構造を有するジビニル架橋剤(V)を用いて架橋したイオン交換ポリマーを原料としたことを特徴とするイオン交換膜。

【請求項3】 請求項1に記載の4種の低分子系と架橋剤のうち、R1およびR2が水素または脂肪族鎖であり、R3およびR4が水素または脂肪族鎖である様なスチレン誘導体(I)と、R5が水素または脂肪族鎖であってR6が脂肪族鎖かあるいは存在しない場合のあることが許容されるアクリル酸誘導体モノマー(II)と、R7が重合の集積効果によって配向する能力を有する脂肪族または芳香族ビニルモノマー(III)と、R8が脂肪族あるいは芳香族スルホン酸から成るビニルモノマー(IV)が共重合したポリマー主鎖間が剛直なスピロ構造R9を有するジビニル架橋剤(V)によって架橋されたイオン交換樹脂を原料としたことを特徴とするイオン交換膜。

【請求項4】 請求項1に記載の4種の低分子系と架橋剤のうち、R1、R2、R3、R4=水素であるスチレンモノマー(I)と、R5=水素でありR6=存在しない場合のあることが許容されるアクリル酸モノマー(II)と、R7=ナフタレン環であるビニルモノマー(III)と、R8=アミド-2-メチルプロパンスルホン酸(IV)から成る共重合主鎖がR9=2, 4, 8, 10-テトラオキソスピロ[5, 5]ウンデカンである3, 9-ジビニル架橋剤(V)により架橋されたイオン交換ポリマーを原料としたことを特徴とするイオン交換膜。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれかに記載のイオン交換膜を製造するに際し、重合反応条件におけるモノマーのモル比は、モノマー(I)が0.2から1.0に対して、モノマー(II)が0.1から8、モノマー(III)が0.01から1.0、モノマー(IV)が0.1から1.0、架橋剤(V)が0.001から1.0までの範囲に属するモル比にて重合を行うことを特徴と

するイオン交換膜の製造方法。

【請求項6】 重合反応条件におけるモノマー濃度は、モノマー(I)が20mg/mlから10g/ml、モノマー(II)が10mg/mlから6g/ml、モノマー(III)が0.1mg/mlから2g/ml、モノマー(IV)が20mg/mlから10g/ml、架橋剤(V)が0.5mg/mlから5g/mlまでの範囲に属するモノマー濃度にて共重合を行うことを特徴とする請求項5に記載のイオン交換膜の製造方法。

【請求項7】 重合反応条件における重合開始剤濃度は、モノマー(I)および(III)および架橋剤(V)から成る疎水性化合物の全重量に対して0.01wt%から20wt%の疎水性重合開始剤と、モノマー(II)および(IV)から成る親水性化合物の全重量に対して0.01wt%から15wt%の親水性重合開始剤から成る疎水・親水混合系開始剤を添加することを特徴とする請求項5または6に記載のイオン交換膜の製造方法。

【請求項8】 50センチボイズから40000センチボイズの粘度を有するイオン交換樹脂溶液を所定の面積を有する基材上に流延し、基材上の温度分布における最高温度と最低温度との差が20℃以内で樹脂溶液を乾燥することにより成膜することを特徴とする請求項5ないし7のいずれかに記載のイオン交換膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子型燃料電池や電気化学センサーやフラットパネル用のイオン伝導膜などに利用されるイオン交換膜およびその製造方法に関するものである。

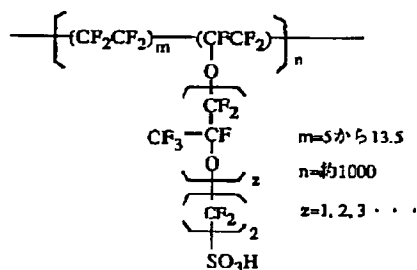
【0002】

【従来の技術】固体高分子型燃料電池や電気化学センサーなどに用いられる高分子固体イオン伝導体としては、パーフルオロ(アルキル)スルホン酸膜(例えば、商品名; Nafion)が用いられて来た。このパーフルオロ(アルキル)スルホン酸膜は、テトラフルオロエチレンとパーフルオロスルホンエトキシビニルエーテルとの共重合体(XR樹脂)を加水分解したものであって、その化学構造は、下記の構造式に示すように、電気陰性

度の非常に大きいパーフルオロアルキル主鎖から延びる側鎖の先端にイオン交換基であるスルホン酸基 ( $-\text{SO}_3^-$ ) が結合しているものとなっている (例えば、「新素材ハンドブック」昭和63年1月30日発行 新素材ハンドブック編集委員会編 第614頁～第618頁)。

【0003】

【化2】



このパーフルオロ (アルキル) スルホン酸膜は、フッ素原子がもつ疎水性とスルホン酸基がもつ親水性の両作用により、マクロ的には、図7のイオンクラスター網目構造モデルに示すように、疎水相の中に球状の親水相が存在し、親水相同士は連結管によりつながっているクラスター構造をとっている。この親水相中のスルホン酸基上を水素イオンが伝導することにより当該膜は高分子としては比較的大きいイオン伝導性を発現することが可能である。したがって、この性質により、固体高分子型燃料電池や電気化学センサーあるいはフラットパネル用のイオン伝導膜などとして用いられて来た。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このパーフルオロ (アルキル) スルホン酸膜は、未だ電気抵抗が大きいために、目的とするシステム中に組み込んだ場合の電気エネルギーの損失が大きいたことが問題であった。

【0005】他方、パーフルオロ (アルキル) スルホン酸膜中に含まれるスルホン酸基数の密度をより増大させるために、スルホン酸基を有する別種類のイオン交換樹

脂を混合するという解決方法が提案されて来た。

【0006】ところが、膜中に混合された別の種類のイオン交換樹脂のスルホン酸基等のイオン交換基は不規則な方向を向いているばかりか、イオン交換基間の距離が大きいために、イオン伝導の速度が小さいという難点があった。

【0007】さらに、前出の解決方法では、例えば、固体高分子型燃料電池等のシステム中で正負電極間におけるイオン伝導膜として用いられた場合、発生する電場の作用により混合されたイオン交換樹脂が一方の電極側に泳動してしまい、電池により発電を行っている途中で膜のイオン伝導性が低下することが問題となっていたことから、このような問題点を解決することが課題としてあった。

【0008】

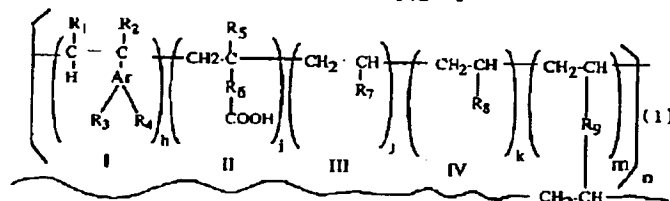
【発明の目的】本発明は、このような従来の課題を解決するためになされたものであって、従来のパーフルオロ (アルキル) スルホン酸膜中に他のイオン交換樹脂を混合するのではなく、膜を形成する高分子体の分子設計を行うことによってイオン交換基相互の距離が小さく且つイオン交換基自身が配向したマクロ構造を有する新たなイオン伝導性高分子を得ることにより、従来のパーフルオロ (アルキル) スルホン酸膜が示すイオン伝導性よりも大きいイオン伝導性を安定して示す配向型イオン交換膜を提供できるようにすることを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係わるイオン交換膜は、請求項1に記載しているように、構造式(1)に示す、芳香族系Iと、カルボキシル系IIと、配向基系IIIと、強酸基系IVの化学結合主鎖が架橋剤により架橋され、重合度h=1から300、重合度i=1から400、重合度j=1から50、重合度k=1から150、重合度m=1から40、重合度n=10から1000であるイオン交換体から成るものとしたことを特徴としている。

【0010】

【化3】



そして、本発明に係わるイオン交換膜の実施態様においては、請求項2に記載しているように、請求項1に記載の4種の低分子系と架橋剤のうち、芳香族系Iがベンゼン環を含むビニルモノマー(I)から成り、カルボキシル系IIがカルボキシル基を含むビニルモノマー(II)から成り、配向基系IIIが配向性モノマー(III)から成り、強酸基系IVがスルホン酸基を有するビ

ニルモノマー(IV)から成る高分子主鎖を剛直なる分子構造を有するジビニル架橋剤(V)を用いて架橋したイオン交換ポリマーを原料としたことを特徴としている。

【0011】同じく、本発明に係わるイオン交換膜の実施態様においては、請求項3に記載しているように、請求項1に記載の4種の低分子系と架橋剤のうち、R<sub>1</sub>お

よび $R_2$ が水素または脂肪族鎖であり、 $R_3$ および $R_4$ が水素または脂肪族鎖である様なスチレン誘導体(I)と、 $R_5$ が水素または脂肪族鎖であって $R_6$ が脂肪族鎖かあるいは存在しない場合のあることが許容されるアクリル酸誘導体モノマー(II)と、 $R_7$ が重合の集積効果によって配向する能力を有する脂肪族または芳香族ビニルモノマー(III)と、 $R_8$ が脂肪族あるいは芳香族スルホン酸から成るビニルモノマー(IV)が共重合したポリマー主鎖間が剛直なスピロ構造 $R_9$ を有するジビニル架橋剤(V)によって架橋されたイオン交換樹脂を原料としたことを特徴としている。

【0012】同じく、本発明に係わるイオン交換膜の実施態様においては、請求項4に記載しているように、請求項1に記載の4種の低分子系と架橋剤のうち、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ =水素であるスチレンモノマー(I)と、 $R_5$ =水素であり $R_6$ =存在しない場合のあることが許容されるアクリル酸モノマー(II)と、 $R_7$ =ナフタレン環であるビニルモノマー(III)と、 $R_8$ =アミド-2-メチルプロパンスルホン酸(IV)から成る共重合主鎖が $R_9$ =2, 4, 8, 10-テトラオキソスピロ[5, 5]ウンデカンである3, 9-ジビニル架橋剤(V)により架橋されたイオン交換ポリマーを原料としたことを特徴としている。

【0013】本発明に係わるイオン交換膜の製造方法は、請求項5に記載しているように、請求項1ないし4のいずれかに記載のイオン交換膜を製造するに際し、重合反応条件におけるモノマーのモル比は、モノマー(I)が0.2から10に対して、モノマー(II)が0.1から8、モノマー(III)が0.01から1.0、モノマー(IV)が0.1から10、架橋剤(V)が0.001から1.0までの範囲に属するモル比にて重合を行うようにしたことを特徴としている。

【0014】そして、本発明に係わるイオン交換膜の製造方法の実施態様においては、請求項6に記載しているように、重合反応条件におけるモノマー濃度は、モノマー(I)が20mg/mlから10g/ml、モノマー(II)が10mg/mlから6g/ml、モノマー(III)が0.1mg/mlから2g/ml、モノマー(IV)が20mg/mlから10g/ml、架橋剤(V)が0.5mg/mlから5g/mlまでの範囲に属するモノマー濃度にて共重合を行うようにしたことを特徴としている。

【0015】同じく、本発明に係わるイオン交換膜の製造方法の実施態様においては、請求項7に記載しているように、重合反応条件における重合開始剤濃度は、モノマー(I)および(III)および架橋剤(V)から成る疎水性化合物の全重量に対して0.01wt%から20wt%の疎水性重合開始剤と、モノマー(II)および(IV)から成る親水性化合物の全重量に対して0.01wt%から15wt%の親水性重合開始剤から成る

疎水・親水混合系開始剤を添加するようにしたことを特徴としている。

【0016】同じく、本発明に係わるイオン交換膜の製造方法の実施態様においては、請求項8に記載しているように、50センチボイズから40000センチボイズの粘度を有するイオン交換樹脂溶液を所定の面積を有する基材上に流延し、基材上の温度分布における最高温度と最低温度との差が20℃以内で樹脂溶液を乾燥することにより成膜するようにしたことを特徴としている。

【0017】

【発明の作用】本発明に係わるイオン交換膜およびその製造方法は、上述した課題を解決するための手段としたものであるが、以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0018】本発明によるイオン交換膜は、芳香族系モノマー(I)、カルボキシル系モノマー(II)、配向性モノマー(III)、イオン交換モノマー(IV)の4種のモノマーが形成する高分子主鎖が剛直なるジビニルモノマー(V)で架橋されたイオン交換樹脂を原料としたイオン交換膜を基材上への流延成膜(キャスト)方法により製造する。

【0019】この場合のキャスト法はイオン交換樹脂を加熱溶融する必要がないので、熱履歴によるポリマー構造が酸化分解を受ける危険性を回避できるとともに、ポリマー溶液を濾過することにより不純物を完全に除去することができる。また、膜の厚みやマクロ構造を均一なものにすることができる点でも樹脂を溶融して射出成形する方法よりも優れている。

【0020】そして、芳香族系モノマー(I)、カルボキシル系モノマー(II)、配向性モノマー(III)、イオン交換モノマー(IV)の4種のモノマーが形成する高分子主鎖が剛直なるジビニルモノマー(V)で架橋されたイオン交換樹脂であるので、従来のパーフルオロ(アルキル)スルホン酸膜に見られた膜抵抗による電気エネルギー損失が大きいという課題が解消されることとなる。

【0021】このような作用・効果が発揮されるメカニズムとしては、次のように考えられる。すなわち、図1には本発明によるイオン交換膜のマクロ構造を示しているが、膜マトリックス相の中に配向性基の配列が幾重にも存在しており(ここでは、そのうち2列を示した)、配向性基間は疎水結合で会合している。一方、イオン交換基は親水結合によりイオン交換基同士が比較的近い距離に存在し、さらに配向性基からの相互作用によりイオン交換基も配列している。このため、イオン伝導がより大きい速度で起こる。また、1個の炭素を共有する2個の脂肪族環構造を有する剛直な架橋剤が用いられている。このようなタイプの架橋剤はポリマー主鎖間を一定距離に保つ作用・効果があるので、主鎖の分子運動やからみ合いによりイオン伝導が妨げられる影響を低減する作用・効果を有する。これらの作用・効果によって、従

来のパーフルオロ（アルキル）スルホン酸膜よりも大きいイオン伝導性を示すことが可能となる。また、ポリマー主鎖が化学結合しているため、イオン交換膜の力学的強度が増大するとともに、耐薬品性も上昇させることができるものとなる。

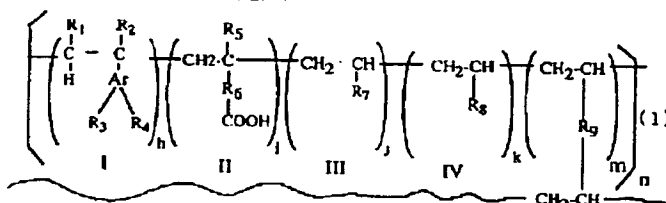
【0022】さらにまた、イオン交換ポリマーの主鎖中にカルボキシル基を導入させることにより、膜に光透過

性を付与することが可能となる。

【0023】（１）イオン交換膜の構造について本発明によるイオン交換膜は、構造式（１）に示す化学構造を有するものである。

【0024】

【化４】



このうち芳香族系 I のモノマー（I）において、Ar は 1 個の芳香環であり、ベンゼン環やピリジン環あるいはチオフェンなどのヘテロ系芳香環である。そして、R1 および R2 において少なくともどちらかが必ず水素である。また、水素でない場合は、炭素数が 3 個以下の脂肪族アルキル基となるか、あるいは、1 個のハロゲン元素でもよい。そして、4 個以上になると重合性が低下してしまい、共重合体を形成しない。また、両方ともに水素であってもよい。好適には R1 と R2 はともに水素である。

【0025】R3 および R4 は芳香環の結合部位上どこに位置していてもよく、R3 および R4 は水素あるいは炭素数が 5 個以下の脂肪族炭素鎖あるいはハロゲン元素である。好適には、R3 および R4 はともに水素である。

【0026】これらの官能基によって構成されるモノマー（I）はそれ自身単独で重合された樹脂を溶剤に溶解させた後に基材上にキャストして剥離を行うことにより膜を得ることが可能となる性質を有している。このようなモノマーとしては、スチレン、α-メチルスチレン、トランス-β-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、α-クロルスチレン、β-クロルスチレン、ω-クロルスチレンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。このモノマー（I）の重合度 h は 1 から 300 であり、好適には 30 から 120 である。そして、300 超過ではイオン交換ポリマーが溶剤に溶解しなくなり、キャスト法が使用できない。

【0027】カルボキシル系 II のモノマー（II）において、R5 は水素あるいは炭素数 4 個以下の脂肪族鎖あるいはハロゲン元素が結合したものとすることができる。炭素、R6 は炭素数 10 個以下の脂肪鎖または官能基としては存在しなくともよい。この R6 の炭素数は好適には 0 個から 5 個である。また、R6 の炭素数が 11 個以上になるとモノマー（II）の疎水性が大きくなるので、イオン交換膜に加工したときにイオン輸送に必要な水分子の膜への浸透を妨げてしまう。

【0028】このようなモノマー（II）としては、アクリル酸、ビニル酢酸、ビニル酪酸、ビニルペンタン

酸、ビニルヘキサン酸、ビニルヘプタン酸、ビニルオクタン酸などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0029】モノマー（II）の重合度 i は 1 から 400 であり、好適には 20 から 100 である。そして、その重合度 i が 400 よりも大きくなるとカルボキシル基の周辺にイオンが多数の水分子に取り囲まれた水和体が無数に形成されるようになるので、結果的にイオン交換膜が水で膨潤し過ぎる状態となり、膜の力学的強度が著しく低下してしまう。

【0030】このモノマー（II）の共重合効果としては、疎水性が大きい芳香族系モノマー（I）とモノマー（II）が形成する疎水領域とモノマー（IV）が形成する親水領域との間で相互作用力を発生させ、疎水領域と親水領域とを結合させながら膜形成を可能にするのでイオン交換膜の力学的強度を増大させるとともに、モノマー（II）が有する高い光透過性をイオン交換膜に付与することができる。

【0031】モノマー（II）はカルボキシル基を有しており、弱いイオン交換能を示す。この機能によって、強酸基のイオン交換能に補足的に働くので、膜全体のイオン伝導性を向上させる効果がある。

【0032】配向基系 III のモノマー（III）は、平面構造（メソゲン基）を有し、親水相と疎水相が同時に存在する場合に疎水相内に自己配向相を形成することが可能となる芳香族ビニルモノマーを選択できる。具体的には、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルカルバゾール、ビニルシクロヘキサン等を選択できるが、これらの化合物に特に限定されるものではない。このモノマー（III）の重合度 j は 1 から 50 であり、好適には 5 から 30 である。そして、重合度 j が 50 よりも大きくなると膜の疎水性が増大するとともに、配向領域が膜中に占める含有率が増大し、配向方向と直角方向に対する力学的な強度が低下して配向領域における膜の破断やピンホールの発生が生じる。

【0033】強酸基系 IV のモノマー（IV）は強酸基を有するモノマーであり、強酸基としてはスルホン酸基

などを選択することができ、 $R_9$ は脂肪族鎖や芳香環を有するものとするができる。また、強酸基の対イオンは水素イオン、アルカリまたはアルカリ土類等の金属イオンでもよい。具体的なビニルモノマーとしては、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸等のスルホン酸基を有する親水性ビニルモノマーを選択することができるが、これらの化合物に限定されるものではない。そして、アクリルアミドスルホン酸はスルホン酸基同士の親水結合に加えて、アミド部分の水素結合による相互作用が機能しており、非常に強い会合状態を呈していて、膜の強度や寸法安定性の保持に効果がある。

【0034】架橋剤(V)の $R_9$ は1個の炭素を中心に介して2個の脂肪族炭素環が連結したスピロ骨格を有している。このような架橋剤は自ら伸縮や変形をしないばかりか、外部からの応力による変形も受けないので、イオン交換ポリマー主鎖間に比較的大きな空間を作ることができる。この効果により、イオン交換ポリマー主鎖によるミクロブラウン運動やからみ合い、あるいは、構成部位のフリップ運動といった種々の分子運動により輸送中のイオンの進路が妨害される影響を抑制することができる(図2参照)。

【0035】この架橋剤(V)の重合度 $m$ は1から80であり、好適には1から50である。そして、重合度 $m$ が80よりも大きい場合は高分子構造が三次元網目構造となり、溶剤に対して不溶化するので膜形成のための処理ができなくなる。

【0036】モノマー(I)から(IV)までと架橋剤(V)によるイオン交換ドメインの重合度 $n$ は10から1000であり、好適には20から800である。そして、重合度 $n$ が1000よりも大きくなるとキャスト膜を乾燥する際に溶剤を膜中に取り込んでしまうのでイオン輸送を妨げ、結果的にイオン伝導性を低下させる。また、重合度 $n$ が10より小さくなる場合には、膜の耐薬品性が低下してしまう。

【0037】モノマー(I)から(IV)までと架橋剤(V)によるイオン交換ドメイン中におけるモノマーの繰返し方は連続的でも非連続的でもよく、ブロック共重合形式でもランダム共重合形式でもよい。

【0038】(2)膜の製造方法について  
重合反応条件におけるモノマーの仕込みモル比は、モノマー(I)が0.2から1.0であることに対して、モノマー(II)が0.1から8である。そして、モノマー(I)のモル比は好ましくは0.5から6であり、0.2より小さくなるとイオン交換ポリマー主鎖の成長が起これずに、膜形成に必要な分子量に至らない。また、モル比が10より大きくなるとモノマー(I)のみが重合した沈殿が生じてしまい、目的とするイオン交換ポリマーが生成しない。そしてまた、モノマー(II)のモル

比は好適には0.6から5であり、0.1より小さくなると疎水領域と親水領域の結合ができなくなるので膜の強度が低下する。また、モル比が8より大きくなると膜中に湿潤ゲルが生じてしまい、力学的強度が損なわれる。

【0039】モノマー(III)のモル比は0.01から1.0であり、好適には0.02から0.8である。そして、モノマー(III)のモル比が0.01よりも小さい場合は、イオン交換基の配列が困難となるので、膜のイオン伝導度が低下する。また、1.0よりも大きい場合は膜に加工した時に膜に亀裂が生じてしまい、良好な膜形成ができない。

【0040】モノマー(IV)のモル比は0.1から1.0であり、好適には0.3から6である。このモノマー(IV)のモル比が0.1よりも小さい時にはイオン交換基の密度が小さくなるので良好なイオン伝導性を示さない。また、1.0よりも大きい場合は重合反応系からモノマー(IV)のみが重合した沈殿が生じるので設定したモノマー構成内容での共重合反応が起こらなくなる。

【0041】架橋剤(V)のモル比は0.001から1.0までの範囲であり、好ましくは0.008から0.6の範囲である。そして、モル比が0.001よりも小さい場合は架橋剤がポリマー主鎖に衝突する回数が減少するので架橋反応が起こらない。また、1.0よりも大きくなる場合は、架橋剤同士が重合したポリマーが海绵状に析出してしまうので、目的とするイオン交換ポリマー溶液は得られない。

【0042】重合反応条件におけるモノマー濃度は、モノマー(I)が20mg/mlから10g/mlであり、好ましくは40~4000mg/mlである。そして、モノマー(I)が20mg/mlよりも小さい場合はイオン交換ポリマー主鎖にモノマー(I)が全く導入されない。また、10g/mlよりも大きい場合は反応系が疎水相と親水相に分離してしまうので共重合反応が行えない。

【0043】モノマー(II)の反応時における仕込み濃度は10mg/mlから6g/mlであり、好適には80~3000mg/mlである。そして、10mg/mlよりも小さい濃度ではポリマーの連鎖移動反応速度が低下するので目的とする時間内に適切な重合度を得ることができない。また、6g/mlよりも大きい場合は疎水性反応開始剤の均一分散を阻害するので、生成するポリマーの分子量分布が幅広くなり、より低分子領域のポリマーがキャスト膜形成を妨げてしまう。

【0044】モノマー(III)の反応時における仕込み濃度は0.1mg/mlから2g/mlであり、好ましくは5~1500mg/mlである。そして、0.1mg/mlよりも小さい場合は単分子がランダムに共重合するので、配向相を形成しない。また、2g/mlよりも大きくなると親水性モノマーを反応溶液外に析出さ



せてしまう。

【0045】モノマー（IV）の反応時における仕込み濃度は20mg/mlから10g/mlであり、好ましくは70～5000mg/mlである。そして、20mg/mlよりも小さい場合は連鎖移動反応速度が低下するので、重合時間が非常に長くなる。また、10g/mlよりも大きい場合は疎水性モノマーの疎水-疎水相互作用によって凝集沈殿を生じさせる。

【0046】架橋剤（V）の仕込み濃度は0.5mg/mlから5g/mlであり、好ましくは1～1000mg/mlである。そして、0.5mg/mlよりも小さい場合は、架橋反応が促進されない。また、5g/mlより大きい場合は発生するラジカルを消失させてしまう。

【0047】重合開始剤としては疎水性開始剤および親水性開始剤の混合系開始剤を用いることができる。このうち、疎水性開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ベンゾフェノン、過酸化- $\alpha$ -ブチルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、親水性開始剤としては、例えば、ペルオキソ二硫酸アンモニウム、ペルオキソ二硫酸カリウム、ペルオキソ二硫酸ナトリウム、2,2-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩などが挙げられるが、特にこれらに限られるものではない。

【0048】疎水性重合開始剤の濃度は、モノマー（I）および（III）および架橋剤（V）から成る疎水性化合物の全重量に対して0.01wt%から20wt%であり、好適には0.05～10wt%である。そして、0.01wt%よりも小さい場合は重合を開始させられる程のラジカルが発生しないので、重合反応が開始されない。また、20wt%よりも大きい場合は、重合速度が大き過ぎるので短時間内に高分子量に達してしまうため、生成する高分子構造が無秩序に三次元網目構造を呈してしまう。これによりキャスト法を用いることは非常に困難となる。

【0049】親水性重合開始剤の濃度は、モノマー（I）および（IV）から成る親水性化合物の全重量に対して0.01wt%から15wt%であり、好ましくは0.05～10wt%である。そして、0.01wt%よりも小さいときは溶剤中に溶解した酸素によりラジカルが消失させられる。また、10wt%よりも大きいときは多量に発生するラジカルにより親水性ポリマーの分子構造が破壊されてしまう。

【0050】イオン交換膜の製法において、ポリマー溶液の粘度としては50センチポイズから40000センチポイズの溶液を用いることができる。この粘度は好適には100センチポイズ～30000センチポイズであり、50センチポイズより小さいときは樹脂中に多量の溶剤が残留してしまうのでイオン伝導性が低下する。ま

た、40000センチポイズよりも大きい場合は溶液を乾燥する際に多量の気泡が発生するのでイオン伝導性が低下する。

【0051】溶液を流延する基材としては、アルミニウム、スチール、ニッケルなどの金属や硝子あるいはセラミックスやプラスチックなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、基材の形状としては、板状、円盤状、フィルム状、金属箔状、プール状、波板状、管状などが挙げられるが、特にこれらに限定されず、また、静置された状態でも等速度あるいは加速速度下にて直進、並進、回転、振幅等の運動を伴うものとすることができる。

【0052】基材上の温度分布における最高温度と最低温度との差は20℃以内であり、好適には10℃以内である。そして、20℃を超えるとポリマー溶液の乾燥速度が流延された面内で相違するので、乾燥速度が大きい部分にポリマーが凝集してしまう。このために膜厚が非連続的に不均一となってしまう。

【0053】

【発明の効果】本発明に係わるイオン交換膜では、請求項1に記載しているように、構造式（1）に示す、芳香族系Iと、カルボキシル系IIと、配向基系IIIと、強酸基系IVの化学結合主鎖が架橋剤により架橋され、重合度h=1から300、重合度i=1から400、重合度j=1から50、重合度k=1から150、重合度m=1から40、重合度n=10から1000であるイオン交換体から成るものとした結果、従来のパーフルオロ（アルキル）スルホン酸が示すイオン伝導性よりも大きいイオン伝導性を安定して示すものとなり、従来のパーフルオロ（アルキル）スルホン酸膜の電気抵抗損失が大きいという課題を解決することが可能である。これによって、固体高分子型燃料電池や電気化学式センサーあるいはフラットパネルのイオン伝導素子など数多くの分野での電気エネルギー損失をかなり低減することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0054】そして、請求項2に記載しているように、請求項1に記載の4種の低分子系と架橋剤のうち、芳香族系Iがベンゼン環を含むビニルモノマー（I）から成り、カルボキシル系IIがカルボキシル基を含むビニルモノマー（II）から成り、配向基系IIIが配向性モノマー（III）から成り、強酸基系IVがスルホン酸基を有するビニルモノマー（IV）から成る高分子主鎖を剛直なる分子構造を有するジビニル架橋剤（V）を用いて架橋したイオン交換ポリマーを原料としたことから、従来のパーフルオロ（アルキル）スルホン酸が示すイオン伝導性よりも大きいイオン伝導性を安定して示すものとなり、従来に比べて電気抵抗損失を小さなものとするのが可能であると共に、原料として炭化水素系のモノマーを使用しているため従来のふっ素系のモノマーを原料としたイオン交換膜に比べてかなり安価なイオン

交換膜を提供することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0055】また、請求項3に記載しているように、請求項1に記載の4種の低分子系と架橋剤のうち、 $R_1$ および $R_2$ が水素または脂肪族鎖であり、 $R_3$ および $R_4$ が水素または脂肪族鎖である様なスチレン誘導体(I)と、 $R_5$ が水素または脂肪族鎖であって $R_6$ が脂肪族鎖あるいは存在しない場合のあることが許容されるアクリル酸誘導体モノマー(II)と、 $R_7$ が重合の集積効果によって配向する能力を有する脂肪族または芳香族ビニルモノマー(III)と、 $R_8$ が脂肪族あるいは芳香族スルホン酸から成るビニルモノマー(IV)が共重合したポリマー主鎖間が剛直なスピロ構造 $R_9$ を有するジビニル架橋剤(V)によって架橋されたイオン交換樹脂を原料としたから、従来のパーフルオロ(アルキル)スルホン酸が示すイオン伝導性よりも大きいイオン伝導性を安定して示すものとなり、従来に比べて電気抵抗損失を小さなものとするのが可能であると共に、原料として炭化水素系のモノマーを使用しているため従来のふっ素系のモノマーを原料としたイオン交換膜に比べてかなり安価なイオン交換膜を提供することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0056】さらにまた、請求項4に記載しているように、請求項1に記載の4種の低分子系と架橋剤のうち、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ =水素であるスチレンモノマー(I)と、 $R_5$ =水素であり $R_6$ =存在しない場合のあることが許容されるアクリル酸モノマー(II)と、 $R_7$ =ナフタレン環であるビニルモノマー(III)と、 $R_8$ =アミド-2-メチルプロパンスルホン酸(IV)から成る共重合主鎖が $R_9=2, 4, 8, 10$ -テトラオキソスピロ[5, 5]ウンデカンである3, 9-ジビニル架橋剤(V)により架橋されたイオン交換ポリマーを原料としたことから、従来のパーフルオロ(アルキル)スルホン酸が示すイオン伝導性よりも大きいイオン伝導性を安定して示すものとなり、従来に比べて電気抵抗損失を小さなものとするのが可能であると共に、原料として炭化水素系のモノマーを使用しているため従来のふっ素系のモノマーを原料としたイオン交換膜に比べてかなり安価なイオン交換膜を提供することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0057】本発明に係わるイオン交換膜の製造方法は、請求項5に記載しているように、請求項1ないし4のいずれかに記載のイオン交換膜を製造するに際し、重合反応条件におけるモノマーのモル比は、モノマー(I)が0.2から10に対して、モノマー(II)が0.1から8、モノマー(III)が0.01から1.0、モノマー(IV)が0.1から10、架橋剤(V)が0.001から1.0までの範囲に属するモル比にて重合を行うようにした結果、従来のパーフルオロ(アルキル)スルホン酸が示すイオン伝導度より大きいイオン

伝導度を安定して示す電気抵抗損失の少ないイオン交換膜をその力学的強度が損われることなく製造することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0058】また、請求項6に記載しているように、重合反応条件におけるモノマー濃度は、モノマー(I)が20mg/mlから10g/ml、モノマー(II)が10mg/mlから6g/ml、モノマー(III)が0.1mg/mlから2g/ml、モノマー(IV)が20mg/mlから10g/ml、架橋剤(V)が0.5mg/mlから5g/mlまでの範囲に属するモノマー濃度にて共重合を行うようになることによって、従来のパーフルオロ(アルキル)スルホン酸が示すイオン伝導度より大きいイオン伝導度を安定して示す電気抵抗損失の少ないイオン交換膜を目的とする反応時間内で適切な重合度をもつものとして製造することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0059】さらにまた、請求項7に記載しているように、重合反応条件における重合開始剤濃度は、モノマー(I)および(II)および架橋剤(V)から成る疎水性化合物の全重量に対して0.01wt%から20wt%の疎水性重合開始剤と、モノマー(II)および(IV)から成る親水性化合物の全重量に対して0.01wt%から15wt%の親水性重合開始剤から成る疎水・親水混合系開始剤を添加するようになることによって、従来のパーフルオロ(アルキル)スルホン酸が示すイオン伝導度より大きいイオン伝導度を安定して示す電気抵抗損失の少ないイオン交換膜を適切な重合開始状況のもとで製造することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0060】さらにまた、請求項8に記載しているように、50センチボイズから40000センチボイズの粘度を有するイオン交換樹脂溶液を所定の面積を有する基材上に流延し、基材上の温度分布における最高温度と最低温度との差が20℃以内で樹脂溶液を乾燥することにより成膜するようになることによって、従来のパーフルオロ(アルキル)スルホン酸が示すイオン伝導度より大きいイオン伝導度を安定して示す電気抵抗損失の少ないイオン交換膜を良好なる成膜状態で製造することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0061】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこのような実施例のみに限定されないことはいうまでもない。

(実施例1) 重合装置としては、3つ口の200mlセパラブルフラスコに、オーバーヘッドスターラー、攪拌羽根付き攪拌棒、冷却器、窒素導入管を装着して反応容器とした。そして、この反応容器中に、スチレン：10.06g ( $9.66 \times 10^{-2} \text{mol}$ )、2-ビニルナフタレン：0.744g ( $4.83 \times 10^{-3} \text{mol}$ )、3, 9-ジビニル-2, 4, 8, 10-テトラス

ピロ[5,5]ウンデカン: 0.923 g ( $4.35 \times 10^{-3}$  mol) とアゾビスイソブチロニトリル: 0.20 g を N, N-ジメチルホルムアミド: 11 ml に溶解させたものを疎水モノマー溶液とした。

【0062】これとは別に、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸: 10 g ( $4.83 \times 10^{-2}$  mol)、アクリル酸: 6.96 g ( $9.66 \times 10^{-2}$  mol)、水: 4 ml、ペルオキソ二硫酸アンモニウム: 0.10 g を溶解したものを水溶性モノマー溶液としておく。反応溶液中、疎水モノマー溶液を攪拌しながら親水モノマー溶液を滴下ろうとより徐々に滴下する。反応温度を室温から 80℃ まで上昇させ、4 時間攪拌したところ、粘稠黄色なポリマー溶液が得られた。

【0063】得られたポリマー溶液を回転粘度計を用いて N, N-ジメチルホルムアミドを添加することによって、溶液粘度を 3000 センチポイズに調整した。この溶液をロータリーエバポレーターを用いて脱泡した後、ガラスフィルター G2 で不純物を除去した。

【0064】キャスト板の構造としては、セラミックヒータ、銅板、アルミニウム板が積層された平面構造のものとした。そして、セラミックヒータの加熱と銅板の高い熱伝導性によりアルミニウム平面内温度を  $120^\circ\text{C} \pm 4^\circ\text{C}$  に設定した。このアルミニウム平面の所定面積領域へポリマー溶液を流延した後、加熱乾燥しながら溶媒を徐々に揮発させることによりキャスト膜を得た。

【0065】得られたキャスト膜は相対湿度 80%、温度  $20^\circ\text{C}$  の恒温恒湿室中に 12 時間静置した後に金属ヘラを用いてアルミニウム板より剥離させた。

【0066】膜のイオン伝導性は次の方法により測定した。

【0067】a. 電気伝導度測定用セルの作製

a. 1 白金電極の作製

セルとしては、その中央部に貫通した液だめ(縦 0.5 cm × 横 1.0 cm × 深さ 1.0 cm)を有するテフロン板(縦 3.5 cm × 横 4.5 cm × 高さ 1.0 cm)2 枚を用いた。電極として、白金箔(厚み 0.30 mm)を 0.5 cm × 2.0 cm にカットし、両面テープでテフロン板液だめの 0.5 cm 辺と白金箔の 0.5 cm の辺が正確に一致するように貼り付けた。電極の液だめ側の端から 0.7 cm の位置に保護テープを貼り、電極面積が 0.35 cm<sup>2</sup> となるようにした。

イオン伝導度 ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

= 電極間距離 / [膜断面積 × 膜抵抗]

= 0.5 (cm) / [膜幅 1.0 (cm) × 膜厚 (cm) × 膜抵抗 ( $\Omega$ )]

... (2)

表 1 に従来のパーフルオロ (アルキル) スルホン酸膜 (Nafion) と本発明実施例 1 によるイオン交換膜のイオン伝導度を示した。

【0072】表 1 の実施例 1 の欄に示すように、本発明によるイオン交換膜のイオン伝導度は従来のパーフルオ

【0068】a. 2 白金黒のめっき

白金電極の表面積を大きくするために、次の手順により白金電極表面に白金黒をめっきした。すなわち、1/40N の塩酸 30 ml に、酢酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ): 0.008 g、塩化白金酸 ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ): 1 g を溶解させたものをめっき液とした。このめっき液中に上記 a. 1 で作製した白金電極付テフロン板を 1 個ずつ浸し、浴電圧: 3.0 V、電流: 14 mA、電流密度: 40 mA/cm<sup>2</sup> となるように、直流電圧電流発生装置 (アドバンテスト製 R1644) をセットした。そして、2 電極を交互に少しずつめっきするために、約 1 分ごとに装置側の + の設定スイッチを入れ換えることにより電極の + を交換する操作を 50 分間続けた。その後、2 電極を蒸留水で洗浄し、10% 希硫酸中白金黒極板を - に、また、別の新しい白金黒極板を + にして 10 分間 3 V の電圧をかけることによりめっき液や吸着した塩素を除去した。最後に蒸留水で電極をよく洗浄し、蒸留水中に保存した。

【0069】b. 交流法 (コール・コールプロット) による電気伝導度の測定

膜は、前記 a. で作製したセルの液だめと白金黒電極を覆う大きさ (15 mm × 12 mm) にカットし 2 枚のテフロン板の間に挟んだ後、膜の両側の液だめに 0.03 N 塩酸を約 0.3 ml 入れ塩酸が膜の両側から膜全体を覆うようにした。セルをスタンドに固定し、白金黒電極をソーラトロン・インピーダンス/ゲイン・フェイズアナライザー SI1260 に接続し、交流電流を高周波側から低周波側へ電流の周波数を小さくしながらナフィオン (Nafion) 膜に流した。この時の抵抗値を実数軸および虚数軸に対してプロットした (コール・コールプロット)。一般的にグラフはこの場合、高周波側で半円を描いた後低周波側では右上がりの直線の形となる。この半円の直径がサンプルの抵抗を表わしている。本測定においては、この半円の直径を見積り、その値から再生ナフィオン (Nafion) 膜-H 型の電気伝導度を計算した。

【0070】この測定によって膜抵抗が得られる。膜中で電流が流れる距離はセルの構造上 0.5 cm である。従って、膜の電気伝導度は次の式 (2) により求められる。

【0071】

ロ (アルキル) スルホン酸膜のそれに比べて約 2 倍以上大きい結果となっており、イオン伝導性の著しい改善が可能となったことが確かめられた。

(実施例 2) 実施例 1 におけるモノマー (I) にビニルピリジンを、モノマー (II) にビニルナフタレンを、

モノマー ( I I I ) にビニルシクロヘキサンを、モノマー ( I V ) にアリルスルホン酸を、架橋剤 ( V ) にジビニルスピロ [ 4 , 4 ] ノナンをそれぞれ用いた。

【 〇 〇 7 3 】 その結果、同じく表 1 の実施例 2 の欄に示すように、イオン伝導度は従来のパーフルオロ ( アルキル ) スルホン酸膜の 2 倍以上を示し、本発明を用いる事により、イオン伝導性を増大させた膜の調製が可能であることが確かめられた。

【 実施例 3 】 実施例 1 におけるモノマー ( I ) に  $\alpha$ -クロルスチレンを、モノマー ( I I ) にビニル酢酸を、モノマー ( I I I ) に N-ビニルカルバゾールを、モノマー ( I V ) にアクリルアミドスルホン酸を、架橋剤 ( V ) にジビニルスピロ [ 3 , 5 ] ノナンをそれぞれ用いた。

【 〇 〇 7 4 】 その結果、同じく表 1 の実施例 3 の欄に示すように、イオン伝導度は従来のパーフルオロ ( アルキ

ル ) スルホン酸膜の 2 倍以上を示し、本発明を用いた膜のイオン伝導性は従来膜のイオン伝導性に比べて、顕著に改良されたことが確かめられた。

【 実施例 4 】 実施例 1 におけるモノマー ( I ) に 2-メチルスチレンを、モノマー ( I I ) にビニル n-吉草酸を、モノマー ( I I I ) にビニルアントラセンを、モノマー ( I V ) にビニルスルホン酸を、架橋剤 ( V ) にジビニルスピロ [ 2 , 4 ] ヘプタンをそれぞれ用いた。

【 〇 〇 7 5 】 その結果、同じく表 1 の実施例 4 の欄に示すように、イオン伝導度は従来のパーフルオロ ( アルキル ) スルホン酸膜の 2 倍以上を示し、本発明を用いた膜のイオン伝導性は従来膜のイオン伝導性に比べて、顕著に改良されたことが確かめられた。

【 〇 〇 7 6 】

【 表 1 】

従来膜と本発明によるイオン交換膜のイオン伝導度												
構造式										イオン伝導度 $\sigma$ (S/cm)		
実施例 No.	I	h	II	i	III	j	IV	k	架橋剤	m	n	$\sigma$
1	スチレン	60	アクリル酸	60	ビニルナフタレン	10	ソクリルアミドスルホン酸	30	スピロジオキサン	3	10	0.224
2	ビニルピリジン	80	ビニル酢酸	80	ビニルシクロヘキサン	14	アリルスルホン酸	48	スピロ [4, 4] ノナン	8	22	0.224
3	クロルスチレン	50	ビニル酢酸	60	ビニルカルバゾール	20	アクリルアミドスルホン酸	60	スピロ [3, 5] ノナン	10	18	0.223
4	2-メチルスチレン	50	ビニル n-吉草酸	50	ビニルアントラセン	15	ビニルスルホン酸	40	ジビニルスピロ [2, 4] ヘプタン	14	16	0.221
従来例	パーフルオロアルキルスルホン酸膜										0.10	

【 実施例 5 】 実施例 1 におけるポリマーにおいて、アクリル酸の重合度を变化させた時の引っ張り試験における力学的相対強度を調べた。この引っ張り試験は、幅： 1 0 mm、長さ： 1 5 0 mm の長方形サンプルを引っ張り試験機でチャック間距離： 1 0 0 mm、引っ張り速度：

5 mm / 秒にて試験する際、サンプルが破断したときの応力をサンプル断面積で除した引っ張り強度を  $F_x$  とするとき、

力学的相対強度 =  $F_1 / F_2$

$F_1$  : 本実施例により作製したサンプルの引っ張り強度

F2: 従来膜の引っ張り強度

により定義される値とした。その結果、図3に示すように、アクリル酸の重合度が400を超えると急激に力学的相対強度が低下した。

【実施例6】実施例1におけるポリマーにおいて、重合を行う際の仕込みモル比におけるアクリル酸のモル比を変化させた時の力学的相対強度（実施例5の定義に同じ）変化を観察した。その結果、図4に示すように、アクリル酸の仕込みモル比が0.1から8の範囲では、調製したイオン交換膜の強度が従来膜の強度を上回ったが、その他の範囲においては下回った。

【実施例7】実施例1におけるイオン交換膜を合成するに際し、アクリル酸の仕込み濃度を变化させたときの生成したポリマーの分子量をそのポリマーを使用して膜形成が可能であるかどうかを検討した。

【0077】キャスト法によるイオン交換膜の調製は、一般的に、ポリマー溶液中に溶解しているポリマーの分子量に依存することが多い。そして、分子量が小さ過ぎると膜を形成しない。そこで、膜を形成することができる最低限の分子量として、膜形成最低分子量を考え、本実施例で得られたポリマーの分子量を膜形成最低分子量に対する相対値として定義した。

【0078】膜形成最低分子量相対値＝サンプルポリマーの分子量／実施例1ポリマーの膜形成最低分子量  
その結果、図5に示すように、アクリル酸の仕込み濃度が10g/mlから6000mg/mlの範囲で膜形成能を有するポリマーが得られた。

【実施例8】イオン伝導度相対値を次の様に定義し、キャスト溶液の粘度との関係を調査した。

【0079】イオン伝導度相対値＝サンプルのイオン伝導度／従来膜のイオン伝導度

その結果、図6に示すように、ポリマー溶液粘度が50センチポイズから40000センチポイズの範囲ではイオン伝導度相対値が1.0以上を示し、従来膜のイオン伝導性より大きくなることが確認されたが、この範囲以外の粘度では逆に小さくなっていた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるイオン交換膜のマクロ構造における配向性基によるスルホン酸基の配向性誘発の状況を示す説明図である。

【図2】剛直な構造を有する架橋剤のイオン伝導に寄与する効果を柔らかい架橋剤（図（A））と固い架橋剤（図（B））とに分けて示す説明図である。

【図3】アクリル酸モノマーの重合度と力学的相対強度の関係を例示するグラフである。

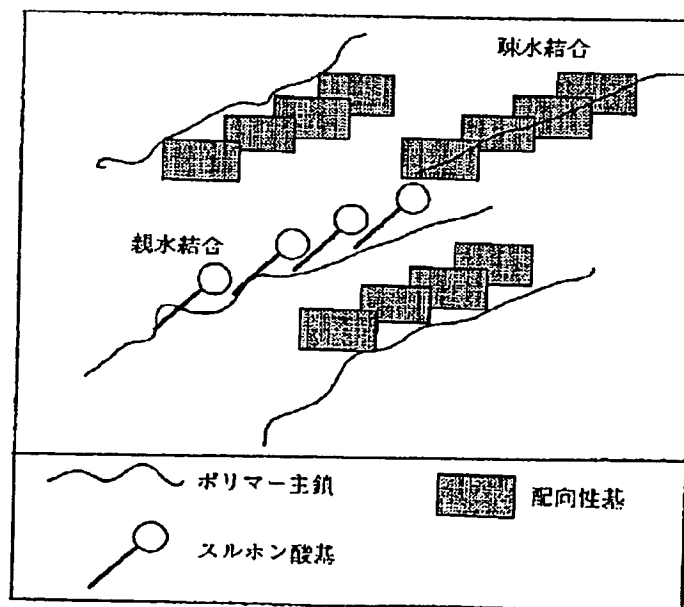
【図4】アクリル酸モノマーの重合仕込みモル比と力学的相対強度の関係を例示するグラフである。

【図5】アクリル酸モノマーの重合仕込み濃度と膜形成最低分子量の関係を例示するグラフである。

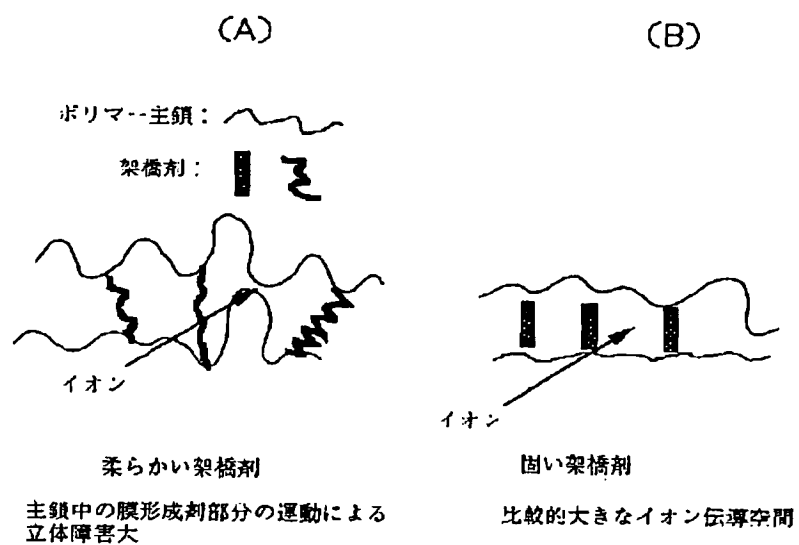
【図6】ポリマー溶液粘度とイオン伝導度相対値との関係を例示するグラフである。

【図7】従来のパーフルオロ（アルキル）スルホン酸膜中のマクロ（クラスター）構造を示す説明図である。

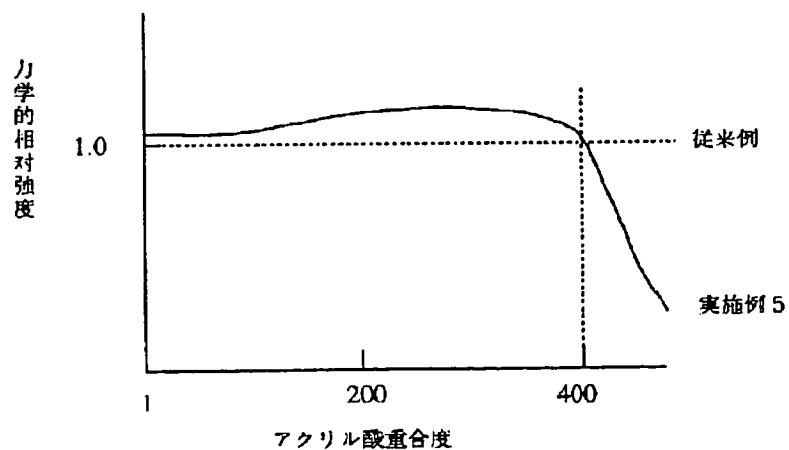
【図1】



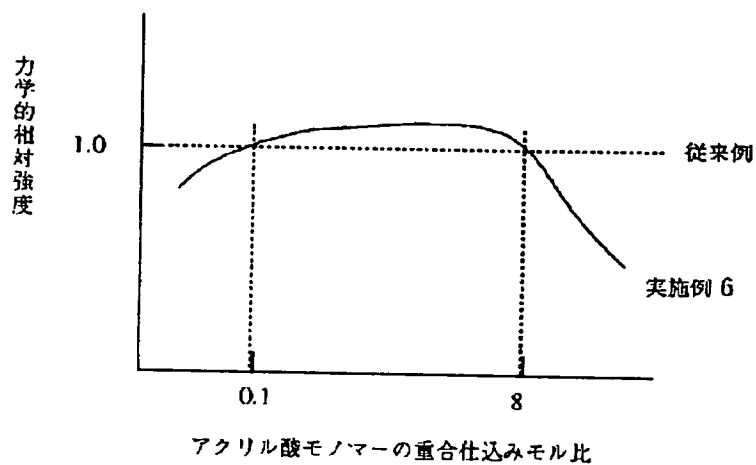
【図2】



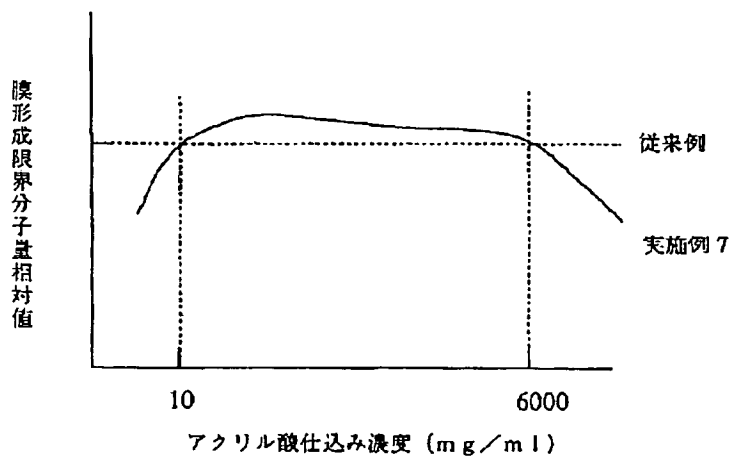
【図3】



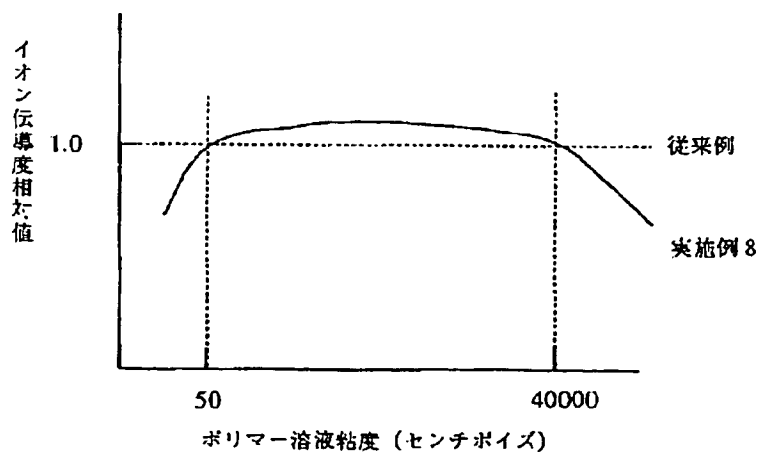
【図4】



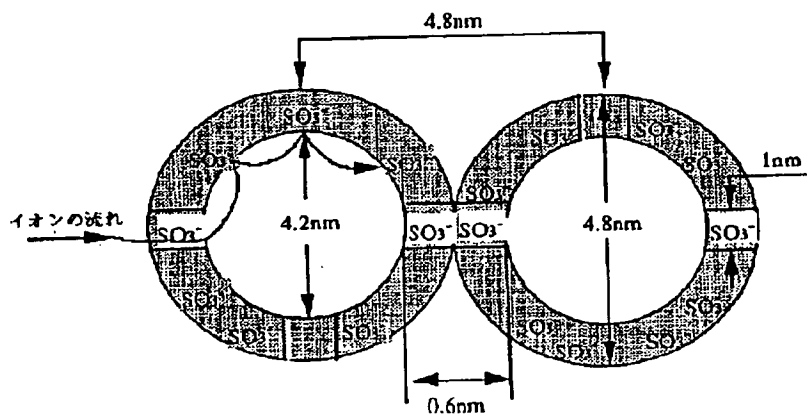
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

7-71-D' (参考)

C 0 8 F 220/04

C 0 8 F 220/04

228/02

228/02

G 0 1 N 27/333

H 0 1 M 8/02

P

H 0 1 M 8/02

G 0 1 N 27/30

3 3 1 A

Fターム(参考) 4F071 AA22 AA22X AA31 AA31X  
 AA35 AA35X AA75 AA76  
 AA81 AA88 AE05 AE06 AG05  
 AG28 AH12 FB01 FC01 FD05  
 4J100 AA20R AB00R AB02P AB03P  
 AB08P AG02Q AG04Q AJ02Q  
 AM21S AP01S AQ26R BA56S  
 CA06 CA31 DA01 DA09 FA03  
 HA53 HC38 JA16  
 5H026 AA06 BB00 BB03 BB04 CX05  
 HH00 HH05 HH08